

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<p>(51) 国際特許分類6 B01J 21/04, C01F 7/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/12670</p> <p>(43) 国際公開日 1997年4月10日(10.04.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/02870</p> <p>(22) 国際出願日 1996年10月3日(03.10.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/279885 1995年10月4日(04.10.95) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ジャパンエナジー (JAPAN ENERGY CORPORATION)[JP/JP] 〒105 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者：および</p> <p>(75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 加藤 晃(KATOH, Akira)[JP/JP] 〒335 埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式会社 ジャパンエナジー内 Saitama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 川北喜十郎, 外(KAWAKITA, Kijuro et al.) 〒160 東京都新宿区新宿五丁目1番15号 新宿MMビル Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 DE, JP, US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: PROCESS FOR PREPARING ALUMINA SUPPORT</p> <p>(54)発明の名称 アルミナ担体の製造方法</p> <p>(57) Abstract A starting material comprising 90 to 20 % by weight of an alumina having a particle aspect ratio of 1 to 5 and 10 to 80 % by weight of an alumina powder having a particle aspect ratio of 10 to less than 10,000 is kneaded and molded, and the molding is fired to prepare an alumina catalyst support. The obtained support has a high strength and also such a pore diameter distribution as will provide a good catalytic activity.</p>		

(57) 要約

粒子のアスペクトが1～5であるアルミナ90～20重量%と、粒子のアスペクト比が10より大きく且つ10000未満のアルミナ粉体10～80重量%とから構成されているアルミナ原料を用い、混練及び成形した後、成形物を焼成することによってアルミナ触媒担体を製造する。得られた触媒担体は高強度を有し、しかも良好な触媒活性をもたらす細孔径分布を有する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボロン	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GR	ギリシア	MK	マケドニア	TD	チャド
BJ	ベナン	GN	ギニア	ML	マリ	TG	トーゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MX	メキシコ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	JP	日本	MY	マレーシア	UA	ウクライナ
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	US	米国
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## アルミナ担体の製造方法

## 技術分野

本発明は、各種の触媒担体として使用されるアルミナ担体を製造する方法に係わり、さらに詳細には、アスペクト比が1～5のアルミナとアスペクト比が10より大きく且つ10000未満のアルミナを原料とした高強度かつ高活性なアルミナ触媒担体を製造する方法に関する。

## 背景技術

アルミナを原料としてアルミナ触媒担体を製造するには、一般に、アルミナ原料を混練する工程、混練物を円筒形、ペレット状、ハニカム状等の所望の形状及び大きさに成型する工程、成型体を80～150℃の温度で乾燥する工程、及び乾燥された成型体を焼成炉にて400～1000℃の焼成温度で焼成する工程が用いられている。

このようなアルミナ触媒担体には、高活性であることと高強度であることが求められるが、この両方の特性を両立させた担体を得ることは難しい。このため、様々な試みがなされてきた。例えば、本出願人による特開平3-8445号公報は、アルミナ原料粉体の混練前に、アルミナ水和物と水とからなるスラリーに酸を添加してpHを2.0～3.0とし、次いでアルカリを添加してスラリーのpHを3.5～6.0に調整した後、アルミナヒドロゲルを分離することを特徴とするアルミナ担体の製造方法を開示している。この方法を用いると、アルミナ担体の細孔径が調整され、それによって触媒の活性を向上させることができる。

また、特開平4-235737号公報は、水分を含有したアルミナを

加圧成形した後、熟成し焼成する方法を開示している。これにより、1000オングストローム以上の細孔を有し、機械的強度の高いアルミナ担体を得ることができるとしている。さらにこの公報は機械的強度を高めるために、アルミニウム塩水溶液に含浸し、乾燥、焼成する方法を開示している。

特開昭50-98486号公報は、アルミナに酢酸等の酸性物質と水を添加して混練し、成型及び焼成することによって高強度かつ活性度の高いアルミナ触媒担体を製造する方法を開示している。

特開平4-27436号公報は、成形・焼成後のアルミナ単粒子長さが所定の分布を有するアルミナ担体を用いた水素化処理触媒とその製造方法を開示している。この方法は脱硫活性に優れていると記載されている。

特開平6-205990号公報は、特定の細孔径分布を有するアルミナ担体を用い、金属含有重質油の水素化脱硫用の高活性触媒を開示している。この公報の実施例AにはCatapalアルミナとVersal 250アルミナの2種類のアルミナ粒子からなるアルミナ原料が触媒担体の調整に使用されている。しかしながら、これらのアルミナ粒子のアスペクト比に関して言及は何らされていない。

ところで、アルミナ触媒担体は、その触媒活性を向上するために細孔径が数十nm程度であり且つ細孔径分布の狭いものが要求されている。このような特性の触媒担体を製造するためには、原料アルミナとして、粒子のアスペクト比が5以下のものを用いることが望ましい。しかしな

から、触媒担体は、触媒活性を高くするために、大きな比表面積と大きな細孔容積を有することが必要であることから、粉体同士の焼結を十分に進行させることはできない。このため、アルミナ原料としてアスペクト比が1～5の粒子を用いる場合は、かかる粒子同士は焼成時に粒子間のわずかな接触部でしか結合することができず、得られる触媒担体は機械的強度が低く、欠けや粉化が発生するという問題があった。

一方、原料としてアスペクト比が10より大きな繊維状の粒子を用いた場合は、混練時に繊維状粒子同士が絡み合い、得られる触媒担体の強度は高くなる。この効果は、アスペクト比が高いほど有効である。しかし、このような原料を用いた担体は、細孔径分布が広いために触媒活性が低下するという問題あった。

本発明の目的は、十分な機械的強度を有し、高い触媒活性をもたらすことができ、且つ欠けや粉化の少ないアルミナ触媒担体を製造する方法を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明者らは上記目的を達成するため、アルミナ原料に着目して鋭意検討を続けたところ、粒子のアスペクト比が1～5のアルミナと粒子のアスペクト比が10を超える繊維状のアルミナとを所定の割合で含むアルミナを用いることによって、触媒担体の細孔径を所望の範囲内に維持しつつ、機械的強度が向上したアルミナ触媒担体を容易に製造することに成功した。

本発明に従えば、アルミナ原料を、混練及び成型した後、成型物を焼

成することによってアルミナ担体を製造する方法において、

上記アルミナ原料として、粒子のアスペクト比が1～5であるアルミナ90～20重量%及び粒子のアスペクト比が10より大きく且つ10000未満のアルミナ10～80重量%からなるアルミナ原料を用いることを特徴とする上記アルミナ担体の製造方法が提供される。

本発明の方法で用いるアルミナ原料は、粒子のアスペクト比が1～5であるアルミナ90～20重量%と、粒子のアスペクト比が10より大きく且つ10000未満のアルミナ10～80重量%とから構成される。本明細書においてアルミナ原料中のアルミナの割合（重量%）は、原料中の全アルミナに対する割合を意味する。粒子のアスペクト比が10より大きく且つ10000未満のアルミナの組成が10重量%未満であると、焼結後のアルミナ担体の強度があまり向上しない。また、粒子のアスペクト比が10より大きく且つ10000未満のアルミナ粉体の組成が80重量%を超えると、得られるアルミナ担体の細孔径分布が広がるために、触媒活性という点で好ましくない。アルミナ担体の細孔径分布の広がり抑制するために、用いるアルミナの粒子のアスペクト比は10000未満である必要がある。触媒活性を重視する場合は、アルミナの粒子のアスペクト比が1000以下、好ましくは200以下、より好ましくは100以下のものを用いるのが望ましい。

以上のことより、より好ましいアルミナ原料の組成は、粒子のアスペクト比が1～5であるアルミナ80～50重量%と粒子のアスペクト比が10を超え且つ10000未満のアルミナを20～50重量%、一層好ましくは、粒子のアスペクト比が1～5であるアルミナ80～65重量%と粒子のアスペクト比が10を超え且つ10000未満のアルミナを2

0～35重量%用いる。

本文中において、「アルミナの粒子」とは、アルミナの一次粒子あるいは一次粒子が凝集し一定方向に配向した2次粒子をいう。従って、凝集粒子が容易に一次粒子に分散されるものの場合は、「粒子」とはアルミナの一次粒子を意味し、凝集粒子が分散されないものの場合は、2次粒子を意味する。

また、本文中において「アスペクト比」とは、粒子の短軸と長軸の長さの比を意味し、例えば、粒子を透過型電子顕微鏡等によって観察し、画像フィールド中に存在する粒子から無差別に10個を抽出し、その粒子の短軸と長軸の長さの比を測定してそれらの平均から求めることができる。従って、アスペクト比の下限は1である。

上記アルミナ原料を構成する粒子のアスペクト比が1～5のアルミナ及び粒子のアスペクト比が10を超え且つ10000未満のアルミナは、それぞれ、市販品を入手することができる。また、アルミニウムアルコキシドの加水分解あるいは、酸性アルミニウム源、例えば、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム等と、塩基性アルミニウム源、例えば、水酸化アルミニウム、アルミン酸ソーダ等との中和反応等の湿式法を用いて合成する際に、反応条件を調整することにより上記異なる範囲のアスペクト比を有するアルミナをそれぞれ得ることもできる。アルミナとしては、擬ベーマイト型アルミナが好ましいが、特にこれに限定されず、バイアライト、ジブサイト等のアルミナを用いることもできる。

上記市販のまたは合成された、粒子のアスペクト比が1～5のアルミナと粒子のアスペクト比が10を超え且つ10000未満のアルミナとを、上記組成比で混合することによってアルミナ原料を得ることができる。あるいは、アルミナ原料の混練工程において、いずれか一方のアスペクト比の範囲を有するアルミナを混練しながら、他方のアスペクト比の範囲を有するアルミナを上記組成になるように添加してもよい。いずれのアルミナも、水和物、水和物の含水アルミナケーキまたはアルミナスラリーの形態であってもよい。

また、上記アスペクト比の範囲が異なる2種類のアルミナ原料は、それぞれ、以下のような方法で直接合成することもできる。まず、粒子のアスペクト比が1～5のアルミナの製造方法であるが、酸性アルミニウム源として硫酸アルミニウム、塩基性アルミニウム源として例えばアルミン酸ナトリウムを用い、中和反応と熟成を行う。その後、沈殿を洗浄・濾過する。一方、粒子のアスペクト比が10を超え且つ10000未満のアルミナは、酸性アルミニウム源と塩基性アルミニウム源、または酸性アルミニウム源と塩基性水溶液、または酸性溶液と塩基性アルミニウム源との中和反応により得られたアルミナ水和物から調製することができる。ここで、酸性アルミニウム源として、例えば、塩化アルミニウム、塩化物イオン含有硫酸アルミニウム等、塩基性アルミニウム源として、例えば、アルミン酸ナトリウムを用いることができる。

得られたケーキはそのまま混練に供しても良いし、水を加えてスラリーとしスプレードライヤーで乾燥して粉末状としてもよい。後者の方が、混練時の条件管理が容易になる点で好ましいと言える。



本発明の好ましい態様に従えば、本発明に用いられる上記アルミナ原料として、一次粒子のアスペクト比が1～5のアルミナ水和物、アルミナ水和物の含水アルミナケーキまたはアルミナスラリーと、湿式法で合成されたアルミナ水和物から調整され且つ一次粒子のアスペクト比が10～10000のアルミナ水和物の含水アルミナケーキまたはアルミナスラリーとを用いることが好ましい。

本発明のアルミナ担体の製造方法に従えば、上記のように調製されたアルミナ原料を混練する。通常、混練時には解膠剤として酸あるいはアルカリを加えその後、成型可能な水分量とするために水を添加して混練を行う。かかる酸性溶液及びアルカリ性溶液として、アルミナ原料を解膠する能力のあるものが用いられる。酸性溶液として、例えば、硝酸、硫酸、塩酸等の無機酸や、酢酸、クエン酸、しゅう酸等の有機酸を使用することができる。特に、硝酸及び有機酸は、後の焼成工程において残留物を残さないために好ましい。また、アルカリ性溶液として、アンモニア、水酸化テトラプロピルアンモニウム等の水酸化第4級アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アルミン酸ナトリウム等を使用することができる。このうち、アンモニア、水酸化第4級アンモニウムは、後の焼成工程において残存物を残さないために特に好ましい。

混練工程において、水の代わりに特定のpH範囲の酸またはアルカリを加えて以下のようにして混練することもできる。すなわち、混練工程において、上記アルミナ粉体に、混練初期に解膠剤として酸性またはアルカリ性溶液を加えた後、pH3以下の酸性溶液またはpH11以上のアルカリ性溶液を添加しながら混練する。本発明者らの研究によると、上記範囲のpH溶液を用いることにより水を用いて混練した場合に比べ

て焼成されたアルミナ担体の強度は約25%～約60%向上することがわかった。酸性溶液を用いる場合には、pH1以下が特に好ましく、アルカリ性溶液を用いる場合には、pH13以上が特に好ましい。アルミナの溶解度は溶液のpH=5のときに最低であり、それより酸性側あるいはアルカリ性側に進むに従い増大することがわかっている。水の代わりに用いられる酸またはアルカリとして先に挙げた種類の酸性溶液またはアルカリ性溶液を使用することができる。

上記混練されたアルミナ粉体は、一般に、成型器により適当な大きさ及び形状に成型される。次いで、成型体は乾燥器にて、例えば、80～150℃の温度で10分から一昼夜乾燥された後、焼成炉で、例えば、400～1000℃の温度で焼成される。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のアルミナ担体の製造方法を実施例により説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

##### 〔実施例1〕

アルミナとして、アスペクト比1～5（平均アスペクト比2.0）の粒子から形成される市販の擬ベーマイト（以下、アルミナAという）1800gを用意した。このアルミナAに、アスペクト比30～100（平均アスペクト比58）の粒子から形成される市販の擬ベーマイト（以下、アルミナBという）200gを混合して（アルミナBの混合率10重量%）、アルミナ原料を調製した。アルミナ原料の混練初期に、解膠剤として3.3%の硝酸を1リットル加え、その後、混練しながら、水を随時添加し、最終的なドウの水分量が45～60重量%になるよう

に調整した。2時間混練後、ドウを双腕式の押出機で直径1mmの円柱状に成型し、成型体を乾燥器中で130℃で20時間乾燥した。次いで、乾燥後のペレットを焼成炉で600℃にて1時間焼成してアルミナ触媒担体を得た。

このアルミナ触媒担体の平均曲げ強度及び側面破壊強度を、それぞれ、万能引張圧縮試験機及び富山式錠剤強度測定機により測定したところ、平均曲げ強度は10.2MPaであり、側面破壊強度(SCS)は1.9Kgであった。また、アルミナ担体を2mの高さからステンレス板上に数回落下させてアルミナ担体の長さが収束する値(収束長さ)を測定した。落下5回後と7回後におけるアルミナ担体長さの平均値として表した収束長さは、2.1mmであった。アルミナ担体の収束長さは、予備実験により、アルミナ担体の曲げ強度の増加に比例して長くなることが分っている。これらの結果を表1に示す。表1中、混合率(重量%)は原料粉体中に含まれる全アルミナに対するアスペクト比1~5のアルミナ粉の割合(重量%)を示す。

表 1

	アルミナ B 比 1 ~ 5 のアルミナ混合率 (重量%)	曲げ強度 (MPa)	側面破壊 強度 (kg)	収束長さ (mm)
実施例 1	90	10.2	2.2	2.3
実施例 2	70	11.8	2.6	2.5
実施例 3	50	15.5	3.0	2.8
実施例 4	20	20.0	3.3	3.1
実施例 5	80	14.3	3.1	2.9
比較例 1	100	8.6	1.9	2.1
比較例 2	0	21.5	3.5	3.2

## 〔実施例 2〕

実施例 1 において、アルミナ B が 30 重量%になるように混合した以外は、実施例 1 と同様にして、アルミナ原料を混練、成型、乾燥及び焼結した。得られたアルミナ担体について、実施例 1 と同様にして平均曲げ強度、側面破壊強度及び収束長さを測定した。得られた結果をそれぞれ表 1 に示す。

## 〔実施例 3〕

実施例 1 において、アルミナ原料中のアルミナ B が 50 重量%になるようにした以外は、実施例 1 と同様にして、アルミナ原料を混練、成型、乾燥及び焼結した。得られたアルミナ担体について、実施例 1 と同様にして平均曲げ強度、側面破壊強度及び収束長さを測定した。得られた

結果をそれぞれ表 1 に示す。

〔実施例 4〕

実施例 1 において、アルミナ原料中のアルミナ B が 80 重量%になるようにした以外は、実施例 1 と同様にして、アルミナ原料を混練、成型、乾燥及び焼結した。得られたアルミナ担体について、実施例 1 と同様にして平均曲げ強度、側面破壊強度及び収束長さを測定した。得られた結果をそれぞれ表 1 に示す。

〔実施例 5〕

酸性アルミニウム源として 0.25 M の硫酸アルミニウム水溶液 12 リットルと、塩基性アルミニウム源として 0.5 M のアルミン酸ナトリウム水溶液 9.5 リットルとを調製した。上記硫酸アルミニウム水溶液に水 20 リットルを添加した後、25℃で上記アルミン酸ナトリウム水溶液を加えて中和反応を行なった。中和時の pH は  $7.0 \pm 0.2$  になるようにコントロールした。反応後、液温を 80℃に保持し、水酸化ナトリウム水溶液を添加して pH を 10 に調節し、攪拌しながら 20 時間熟成した。その後、熟成液を洗浄及び濾過して、粒子のアスペクト比が 1~5 (平均アスペクト比 2.3) のアルミナケーキを得た (アルミナ C)。

次に、酸性アルミナ源として 0.5 M の塩化アルミニウム水溶液 12 リットルと、塩基性アルミニウム源として 0.5 M のアルミン酸ナトリウム水溶液 9.5 リットルとを調製した。上記塩化アルミニウム水溶液に水 20 リットルを添加した後、70℃で上記アルミン酸ナトリウム水溶液を加えて中和反応を行なった。中和時の pH は  $8.3 \pm 0.2$  にな

るようにコントロールした。反応後、液温を80℃に保持し、水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを9に調節して、攪拌しながら20時間熟成した。その後、熟成液を洗浄及び濾過して、粒子のアスペクト比が30～80（平均アスペクト比48）のアルミナケーキを得た（アルミナD）。

乾燥粉換算で80重量%のアルミナCのケーキと、乾燥粉換算で20重量%のアルミナDのケーキに水を加えて混合し、アルミナスラリーとした後にスプレードライヤーで乾燥し、アスペクト比の範囲が異なる2種類のアルミナを上記組成で含むアルミナ粉体を得た。これを原料粉として用いた以外は、実施例1と同様にして、アルミナ原料を混練、成形、乾燥及び焼成した。得られたアルミナ担体について、実施例1と同様にして平均曲げ強度、側面破壊強度及び収束長さを測定した。得られた結果をそれぞれ表1に示す。

#### 〔比較例1〕

実施例1において、アルミナAだけを使用し、アルミナBを混合しなかった以外は、実施例1と同様にして、アルミナ原料を混練、成型、乾燥及び焼結した。アルミナAだけから製造されたアルミナ担体について、実施例1と同様にして平均曲げ強度、側面破壊強度及び収束長さを測定した。得られた結果をそれぞれ表1に示す。

#### 〔比較例2〕

実施例1において、アルミナ原料として全てアルミナBを用いた以外は、実施例1と同様にして、アルミナ原料を混練、成型、乾燥及び焼結した。得られたアルミナ担体について、実施例1と同様にして平均曲げ

強度、側面破壊強度及び収束長さを測定した。得られた結果をそれぞれ表 1 に示す。なお、上記実施例 1 ～ 5 及び比較例 1, 2 において、アルミナ原料の全重量は、すべての例において同一になるようにした。

#### 細孔分布の測定

マイクロメリテックス社 ASAP 2400 を用いて、上記実施例 1 ～ 5 及び比較例 1, 2 で得られたアルミナ触媒担体の細孔分布を調べた。表 2 に特定の細孔直径範囲の細孔容積が全細孔容積に占める割合を示す。この値が大きいほど特定の範囲に細孔が集中しており、細孔分布がシャープであり、触媒活性の点から優れているといえる。表 2 において、アルミナ B の混合率が 80 重量%までの場合に得られた触媒担体の細孔径は 80 ～ 120 オングストロームの狭い範囲内に集中して分布しているが、アルミナ原料が全てアルミナ B から構成されている場合には、細孔分布がブロードである。また、比較的アスペクト比の小さなアルミナ D を用いた実施例 5 は、細孔分布がシャープな傾向を示しており、しかも十分な強度を備えていることが分る。

	アスペクト比 1 ~ 5 のアルミナ混合率 (重量%)	細孔容積率 (%)	
		細孔直径 90 ~ 110 ポングストロム	細孔直径 80 ~ 120 ポングストロム
実施例 1	90	5.2	7.0
実施例 2	70	4.6	6.4
実施例 3	50	4.1	6.1
実施例 4	20	3.1	5.4
実施例 5	80	5.1	6.9
比較例 1	100	5.4	7.2
比較例 2	0	2.3	4.5

#### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明においてアルミナ原料として粒子のアスペクト比が 1 ~ 5 であるアルミナ 90 ~ 20 重量% 及び粒子のアスペクト比が 10 より大きく且つ 10000 未満のアルミナ 10 ~ 80 重量% からなるアルミナ原料を用いることにより、得られるアルミナ担体は、向上した機械的強度を有し、且つ良好な触媒活性をもたらすのに十分な細孔径分布を有している。特に、実施例 5 で調製したアルミナを用いた場合に担体の強度及び細孔径分布の両方を満たす。従って、本発明のアルミナ担体の製造方法は、高い強度及び良好な触媒活性を有する触媒を製造する上で極めて有効な方法である。



## 請求の範囲

1. アルミナ原料を、混練及び成型した後、成型物を焼成することによってアルミナ担体を製造する方法において、

上記アルミナ原料として、粒子のアスペクト比が1～5であるアルミナ90～20重量%及び粒子のアスペクト比が10より大きく且つ10000未満のアルミナ10～80重量%からなるアルミナ原料を用いることを特徴とする上記アルミナ担体の製造方法。

2. 上記アルミナ原料として、一次粒子のアスペクト比が1～5のアルミナ水和物、アルミナ水和物の含水アルミナケーキまたはアルミナスラリーと、

湿式法で合成されたアルミナ水和物から調整され且つ一次粒子のアスペクト比が10より大きいアルミナ水和物の含水アルミナケーキまたはアルミナスラリーとを用いることを特徴とする請求項1記載のアルミナ担体の製造方法。

3. 上記一次粒子のアスペクト比が10より大きいアルミナ水和物の含水アルミナケーキまたはアルミナスラリーが、酸性アルミニウム源と塩基性アルミニウム源、または酸性アルミニウム源と塩基性水溶液、または酸性溶液と塩基性アルミニウム源との中和反応により得られたアルミナ水和物から調製されてなることを特徴とする請求項2記載のアルミナ担体の製造方法。

4. 粒子のアスペクト比が1～5であるアルミナ及び粒子のアスペクト比が10より大きく且つ10000未満のアルミナのいずれか一方の

アルミナ原料を混練しながら、他方のアルミナ原料を添加することを特徴とする請求項 1 記載のアルミナ担体の製造方法。

5. 湿式法にて、粒子のアスペクト比が 1～5 であるアルミナと、粒子のアスペクト比が 10 より大きく且つ 10000 未満のアルミナを合成し、水分調節してアルミナ原料とすることを特徴とする請求項 1 または 2 項に記載のアルミナ担体の製造方法。

6. 上記アルミナ粉体が、擬ベーマイトであることを特徴とする請求項 1 に記載のアルミナ担体の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02870

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> B01J21/04, C01F7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> B01J21/04, C01F7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996	Jitsuyo Shinan Keisai
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1996	Koho
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1996	1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 55-85458, A (Nippon Keikinzoku Sogo Kenkyusho K.K.), June 27, 1980 (27. 06. 80), Claims 1, 2 (Family: none)	1
A	JP, 54-24298, A (Etsuro Kato), February 23, 1979 (23. 02. 79), Claim; page 2, lower left column, lines 7 to 20; page 2, lines 4 to 8 (Family: none)	1
A	JP, 6-316413, A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), November 15, 1994 (15. 11. 94), Claim 1; page 3, column 3, paragraph 0013 (Family: none)	1
P	JP, 8-59231, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), March 5, 1996 (05. 03. 96) (Family: none)	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

December 17, 1996 (17. 12. 96)

Date of mailing of the international search report

December 25, 1996 (25. 12. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP96/02870

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> B01J21/04, C01F7/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> B01J21/04, C01F7/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-1996
日本国登録実用新案公報	1994-1996
日本国実用新案掲載公報	1996

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP、55-85458、A (株式会社日本軽金属総合研究所) 27. 6月. 1980 (27. 06. 80) 特許請求の範囲第1、2項 (ファミリーなし)	1
A	JP、54-24298、A (加藤悦朗) 23. 2月. 1979 (23. 02. 79) 特許請求の範囲、第2頁左下欄第7-20行、同頁第4-8行 (ファミリーなし)	1
A	JP、6-316413、A (工業技術院長) 15. 11月. 1994 (15. 11. 94) 請求項1、第3頁第3欄0013段落 (ファミリーなし)	1
P	JP、8-59231、A (住友化学工業株式会社) 05. 3月. 1996 (05. 03. 96) (ファミリーなし)	1

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 12. 96

国際調査報告の発送日

25.12.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野田 直人

印

4D

6953

電話番号 03-3581-1101 内線3422